

# DAAQ가 코팅된 슈퍼커패시터용 CNFs전극 활물질의 제조 및 전기화학적 특성

김홍일, 최원경, 박수길

충북대학교

## Preparation and Electrochemical Characteristics of DAAQ/CNFs Composite electrode for Supercapacitor

Hong-Il Kim, Weon-Kyung Choi, and Soo-Gil Park

ChungBuk National University

### Abstract

Supercapacitors, also known as electrochemical capacitors, are being extensively studied due to an increasing demand for energy-storage systems. These devices offer many advantages over conventional secondary batteries, which include the ability of fast charge propagation, long cycle-life and better storage efficiency. That is to say supercapacitor bridges the gap between conventional capacitors and batteries. A new type electric double layer capacitor (EDLC) also called supercapacitors. Recently, supercapacitors concerns about their high power density and energy density. So we experiment with EDLC by using carbon nanofibers (CNFs) and DAAQ(1,5-diaminoanthraquinone) electrode. The electrode for supercapacitor was prepared by synthesis of DAAQ covered CNFs. CNFs could be covered with very thin DAAQ oligomer from the results of CV, XRD, DSC, SEM images, and TEM images. Dissolved electrode active material in NMP solution has been drop-coated on carbon plate. Its electrochemical characteristics were investigated by cyclic voltammograms. And compared with different electrolyte of aqueous type. As a result, CNFs coated by DAAQ composite electrode showed relatively good electrochemical behaviors with respect to specific capacity and scan rate dependency.

**Key Words** : EDLC, CNFs, DAAQ, Preparation, Electrochemical

### 1. 서론

최근 과학문명의 발달은 비디오카메라, 휴대용 전화 등 전자기기와 자동차의 이용을 가속화하였고 사회생활의 필수적인 문명이기가 되었다. 그러나 이것들은 폐기물의 증가, 공해유발 등 환경적인 측면에서 큰 피해를 주고 있어 이에 대한 방안으로 무공해, 고용량 긴수명을 가진 대체에너지 활용기술이 요구되고 있다. 이와 더불어 전자기기들을 다양하고 편리하게 제어할 수 있는 memory 수요가 급격히 증가하고 있는 추세이다. 그러나 이러한 기기들은 순간적인 정전이나 전압변화에 따른

memory 손실이나 시스템 오류를 발생시킬 수 있어 memory back-up용 전원에 대한 요구 또한 증대되고 있다. 이러한 사회적 요구에 따라서 슈퍼커패시터(supercapacitor)에 관한 연구가 활발히 진행 중이다. 에너지 밀도와 파워밀도 측면에서 전해 커패시터와 2차 전지의 중간 특성을 갖는 슈퍼커패시터는 2차 전지에 비해 충전시간이 짧고, 수명이 길며, 고출력이 가능하며, 기존의 전해 커패시터보다 10배 이상의 에너지 밀도가 높은 시스템이다.

커패시터의 가장 핵심이 되는 부분은 전극에 사용되는 재료의 선택이라 할 수 있는데, 전극재료는 전기전도성이 크고, 비표면적이 높아야 하며, 전기화학적으로 안정해야하고, 가격이 저렴해야 한다.

현재 탄소계 만이 EDLC로 상업화에 성공하여 제작되고 있고, 금속 산화물을 이용하거나 전도성 고분자를 이용한 고용량커패시터는 낮은 사이클 성능 및 낮은 구동전압 등으로 인하여 실제 상업화가 어려워, 이를 개선하기 위한 여러 재질간의 하이브리드화 및 개질 등의 연구가 이루어지고 있다.

본 연구는 EDLC (Electric Double Layer Capacitors)용 전극 재료로 많이 연구되고 있는 탄소재질을 사용하여 이를 전도성 고분자로 코팅시켜서 재질의 장·단점을 보완하고자 CNFs를 나노 수준으로 제조한 후 전도성 고분자인 DAAQ를 코팅하여 파워밀도 및 에너지 밀도를 향상시켜 이를 슈퍼커패시터용 전극으로 응용하고자 하였다.

## 2. 실험

본 연구에 사용된 시약은 다음과 같다. CNFs (Carbon nanofibers), DAAQ (1,5-diaminoanthraquinone, Aldrich. Co. 99%), 산화제로는  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Ammonium persulfate, Aldrich, Co.)을 사용했다. 또한 용매로는 0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와 NMP(N-Methylpyrrolidone)를 사용하였고 또한 2차 증류되어진 증류수를 사용하였다. 전해질은 4M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와 1M KOH, 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 사용하였다.

제조된 Spiral Type의 CNFs(Carbon nanofibers)를 0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 의 용매에 분산시킨 후 DAAQ monomer의 양을 변화시켜주면서 넣고 Sonication을 시켰다. 각각의 wt%비로 3배까지 증가시켰다. 이 때 잘 분산된 탄소와 고분자물질의 합성을 돕기 위해 산화제로  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Ammonium persulfate)를 사용하여 48시간 동안 계속적으로 Sonication을 시킨다. 48시간 후 여과시켜 합성분말을  $60^\circ\text{C}$  진공오븐에서 24시간을 건조시켰다. 위와 같이 제조된 CNFs/DAAQ 분말을 전극활물질로 사용하기 위해 NMP(N-Methylpyrrolidone)의 용액에 균일하게 분산을 시켰다. 분산된 용액을 집전체인 carbon plate 위에 반응 면적  $1 \times 1(\text{cm}^2)$ 의 크기로 drop coating을 하여 진공오븐에서  $25^\circ\text{C}$ , 24시간 건조하여 전극을 제조하였다. 전기 화학적 특성을 확인하기 위해, 전해질은 4M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와 1M KOH, 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 사용하였고 Ag/AgCl을 Reference 전극으로 백금 망을 Counter 전극으로 사용하여 전형적인 Half Cell을 구성하여 전기 화

학적 산화·환원 거동을 고찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

CNFs와 DAAQ의 코팅 유·무를 알기 위해서 다양한 분석을 통하여 확인하였다. Spiral Type의 CNFs는 그림 1의 (a)와 같이 섬유형태를 가지고 있음을 확인하였고 또한 (b), (c), (d)에서 주위에 전도성 고분자인 DAAQ가 코팅됨을 확인하였다. 그리고 첨가된 monomer의 양이 증가하면서 주위에 코팅되는 양이 증가함을 또한 확인할 수 있었다.

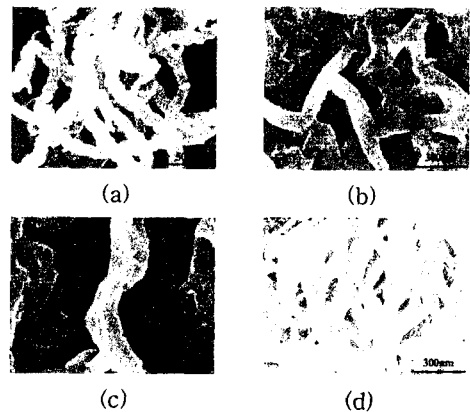


그림 1. CNFs 및 CNFs/DAAQ의 SEM 이미지.

(a) CNFs (b) CNFs:DAAQ-1:1(wt%)  
(c) CNFs:DAAQ-1:2 (d) CNFs:DAAQ-1:3

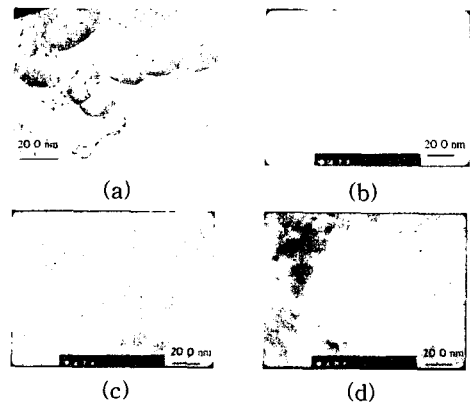


그림 2. CNFs 및 CNFs/DAAQ의 TEM 이미지.

(a) CNFs (b) CNFs:DAAQ-1:1(wt%)  
(c) CNFs:DAAQ-1:2 (d) CNFs:DAAQ-1:3

또한 내부의 형태를 알기 위해서 TEM 이미지를 통한 관찰을 하였다. 그림 2의 (a)와 같이 또한 전형적인 Sprial Type의 섬유형태를 가지고 있음을 확인하였고 또한 (b), (c), (d)에서 주위에 전도성 고분자인 DAAQ가 코팅됨을 확인하였다.

전년도 하계학술대회에 발표하였던 것에 대한 부족했던 부분을 SEM과 TEM이미지를 통해서 확실히 확인하였다.

구조적인 해석을 하기 위해서 DSC 분석과 XRD 분석을 하였다. CNFs 주위에 DAAQ가 코팅되었을 때 DSC 피크의 변화를 통해서 코팅이 이루어졌음을 그림 3에서 확인할 수 있었다. DSC분석에서 복합전극 활물질은 CNFs의 90℃에서 나타나는 구조적 변화를 보이지 않고 DAAQ의 330℃에서 보이는 구조적 변화만을 나타내는 것은 CNFs를 DAAQ가 감싸고 있어서 나타나는 현상이다.

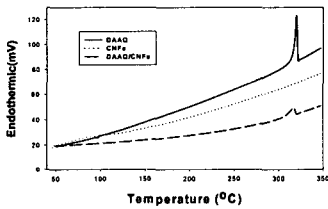


그림 3. CNFs 및 DAAQ의 DSC thermograms

XRD pattern에서도 관찰할 수 있는 것은 CNFs와 DAAQ의 composite된 물질이 각각의 피크를 나타내고 있다는 것이다. 이는 CNFs 주위에 코팅되어 있는 것이 DAAQ이며 또한 균일한 코팅이 이루어졌음을 알 수 있다.

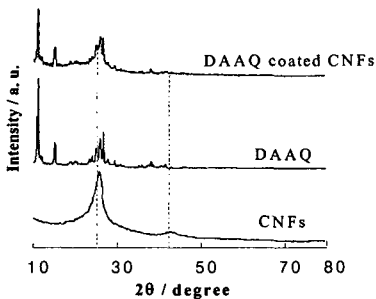
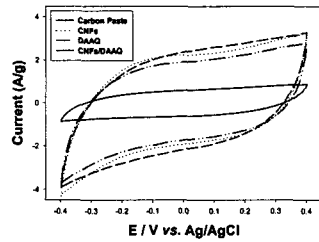
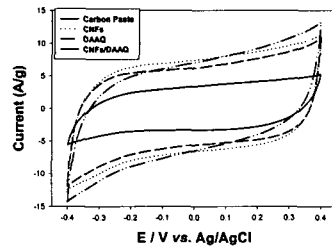


그림 4. CNFs 및 DAAQ의 XRD pattern

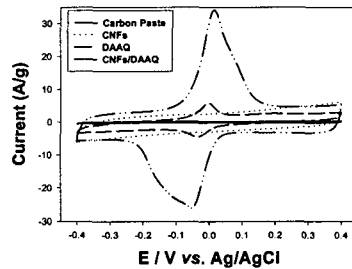
전기 화학적인 특성을 알아보기 위해서 CV(cyclic voltammetry)법을 이용하였다. 초기상태의 전극의 반응을 알아보기 위해서는 비교적 쉽고 간단한 방법이기 때문이다.



(a)



(b)



(c)

그림 5. CNFs 및 DAAQ, CNFs/DAAQ의 cyclic voltammograms  
(a) 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b) 1M KOH  
(c) 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

그림 5의 cyclic voltammograms은 주사속도 50mV/s로 전위창은 -0.4~0.4V의 조건을 주었으며 rest time을 30분 주었다. (a)와 (b)에서는 특정한 피크가 나타나지 않으며 커패시터의 전형적인 산

화환원 거동을 보이고 있다. (c)에서는 DAAQ의 피크가 나타나는데 이는 전해질에 따라서 DAAQ의 활성화 정도가 다르며 산성전해질에서 보다 활성을 띤다. 따라서 CNFs의 주위에 DAAQ가 코팅이 되어 있으므로 나타나는 현상으로 해석을 할 수 있다. 그러나 오히려 DAAQ가 감싸고 있기 때문에 두께가 두꺼워지면 질수록 DAAQ의 특징이 크게 나타나므로 이는 오히려 전도성 고분자가 안고 있는 단점인 열화 및 내구성 그리고 저항을 증대시키는 역할을 한다고 볼 수 있다. 따라서 redox의 영향과 전기 이중층에 끼치는 영향을 보다 증대시키기 위해서는 보다 얇은 코팅이 이루어져야 한다.

#### 4. 결론

본 연구는 탄소물질과 전도성고분자의 단점을 보완하고, 각각의 우수한 전기 화학적 성질을 향상시키고자 hybride 개념에서 연구되었다. DAAQ가 코팅되어진 CNFs은 산성수용액에서 활성인 DAAQ는 다른 전해질은 염기성 전해질과 중성 전해질과 비교하여 전도성 고분자인 DAAQ가 잘 코팅되어졌음을 간접적으로 확인할 수 있었다. 또, SEM·TEM image와 DSC thermograms, XRD pattern을 통해서 코팅이 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

그러나 슈퍼커패시터용 전극으로 응용을 하기 위해서는 전하가 전극에서 최소의 전압강하분포를 이루도록 전기전도성이 크고 비표면적이 높으며 일정 전위하에서 전기화학적으로 안정하여야 한다. 앞으로 이러한 연구를 계속적으로 병행하여야 한다. 또한 composite된 전극의 구조적인 면도 계속적인 연구가 필요하다

#### 감사의 글

본 연구는 한국산업기술재단 2003년도 지역혁신 인력양성사업의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

[1] 이태수, 이윤희, 최원경, 박수길 “슈퍼커패시터용 DAAQ/CNFs 전극의 제조”, 한국전기전자

재료학회 2003년도 하계 학술대회 논문집, Vol. 4, No. 2, pp 1220-1223, 2003

- [2] 이희우, 김한주, 김성호, 박수길, “Supercapacitor용 CoOxambigle의 전해질에 따른 전기화학적 특성”, 한국전기전자재료학회 2001년도 하계 학술대회 논문집, Vol. 2, No. 2, pp749-752, 2001
- [3] S. Suematsu and K. Naoi, “Quinone-introduced oligpmeric supramolecule for supercapacitor”, Journal of Power Sources, Vol. 97-98, pp. 816-818, 2001.
- [4] D. A. Evans, in: Proceedings of the Fifth International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Florida Educational Seminars Inc., 1995
- [5] T. Y. Chang, X. Wang, D. A. Evans, S. L. Robinson, J. P. Zheng, J. Power Sources Vol. 110, pp. 138-143, 2002
- [6] M. Morita, M. Goto and Y. Matsuda, J. Appl. Electrochem., Vol. 22, pp. 901, 1992
- [7] T. Tanahashi, A. Yoshida and A. Nishino, J. Electrochem. Soc., Vol. 137, pp. 3052, 1990
- [8] A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfeld and J. P. Ferraris, Electrochimica Acta, Vol. 39, pp. 273, 1994
- [9] A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, S. Gottesfeld and J. P. Ferraris, J. Power Sources, Vol. 47, pp. 89, 1994
- [10] M. Ishikawa, M. Morita, M. Ihara and Y. Matsuda, J. Electrochem. Soc. Vol. 141, pp. 1730, 1994
- [11] M. Ishikawa, M. Ihara, M. Morita and Y. Matsuda, Electrochimica Acta, Vol. 40, pp. 2217, 1995
- [12] N. D. Broom, and A. Oolyede, Biomaterials, Vol. 19, pp. 1179, 1998